Hans Arst-
Bonn.

1930.

Untersuchungen

über die Alkalicarbide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelm-Universität

zu Bonn.

Von

Hans Arzt

aus Lobberich.

BONN 1930

Köln 1931
Druckerei W. May
Köln, Trajanstr. 39 Tel. 94702

Berichterstatter: Professor Dr.A.v.Antropoff.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dez. 1930.

R.UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN !

Lebenslauf.

Ich, Johannes Wilhelm Arzt, bin geboren am 6. Februar 1897 in Köln als Sohn der Rektors Karl Arzt. Ich bin katholischer Konfession. Die Reifeprüfung bestand ich im Mai 1915 am Gymnasium Thomaeum zu Kempen (Rhein). Anschliessend trat ich ins mobile Heer ein, wurde am 14 März 1918 an der Westfront zum Leutnant d.R. der Fussartillerie befördert u. im Februar 1919 demobilisiert. Darauf studierte ich 3 Semester Philologie und Mathematik in Bonn. Von 1920 bis 1924 war ich Volontär, zuletzt Angestellter in einer Maschinenfabrik. Vom Wintersemester 1924/25 an studierte ich in Bonn Chemie. Die mündliche Promotionsprüfung bestand ich am 17. Dez. 1930.

Inhaltsverzeichnis.

Seite:

I. Einleitung 5

II. Synthese der Acetylide und Carbide des Natriums, Kaliums und Lithiums. 6

1. Historisches. 6

2. Darstellung des Natriumacetylids. 8

a. Einwirkung von Acetylen auf geschmolzenes Natrium. 8
b. Umkristallisation aus flüssigem Ammoniak. 10
c. Einwirkung von Acetylen auf Natrium, gelöst in flüssigem Ammoniak. 11

3. Darstellung des Natriumcarbids. 12

4. Analysen vom Acetylid und Carbid des Natriums. 14
a. Historisches. 14
b. Ausführung und Ergebnisse. 15

5. Darstellung von Kaliumacetylid. 20

6. Darstellung von Lithiumacetylid und Lithiumcarbid. 25

III. Kristallsystem, Kristallbau und Dichte. 26
1. Kristallsystem, 26

2. Kristallstruktur, 26

3. Dichte. 31

IV. Reaktion zwischen Natriumcarbid und Kohlendioxyd. 32
1. Historisches. 32

2. Beschreibung der Versuche. 33

3. Reaktion zwischen weniger reinem Carbid und ungereinigter Kohlensäure. 34
4. Versuche mit besonders reinen Komponenten. 37

V. Zusammenfassung. 40

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548917_0134

I. Einleitung.

Die vorliegenden Untersuchungen bezweckten eine genauere Erforschung der Reaktion zwischen Natriumcarbid und Kohlendioxyd. Während nach Untersuchungen von Strauss und Voss[1] die Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumacetylid durch Aufnahme eines Mols Kohlendioxyd nach der Gleichung:

$$Na\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + CO_2 = NaCO_2C{\equiv}CH$$

etwa 90% der theoretisch zu erwartenden Menge an propiolsaurem Natrium lieferte, ergaben die von denselben Autoren angestellten Versuche mit Natriumcarbid und Kohlendioxyd nach der Gleichung:

$$Na\text{-}C{\equiv}C\text{-}Na + 2\ CO_2 = NaCO_2C{\equiv}CCO_2Na,$$

nur höchstens 10% der theoretischen Ausbeute an acetylendicarbonsaurem Natrium trotz Anwendung von Druck und einer 3-wöchigen Reaktionsdauer. Ausserdem war die erhaltene Acetylendicarbonsäure nicht ganz einwandfrei zu identifizieren. Das zu diesen Versuchen benutzte Natriumcarbid hatte nur einen Reinheitsgrad von etwa 86%. Wir stellten uns daher zunächst die Aufgabe, ein Ausgangsprodukt von grösserer Reinheit herzustellen. Bei diesen Versuchen, die auch auf die Carbide des Kaliums und des Lithiums ausgedehnt wurden, erwies es sich aber bald, dass gerade der Reindarstellung u. Identifizierung der Alkalicarbide erhebliche Schwierigkeiten entgegenstanden, so dass die Überwindung dieser Schwierigkeiten den Hauptteil dieser Arbeit ausmacht.

Abgesehen von der praktischen Bedeutung der direkten Synthese des Salzes einer organischen Säure aus anorganischem Material, liegt hier ein typischer Fall einer "topochemischen Reaktion" vor, deren Kinetik erhebliches wissenschaftliches Interesse bietet. Da es für die Beurteilung einer Reaktion zwischen festen und gasförmigen Stoffen von Belang ist, einen Einblick in die Strukturverhältnisse des festen Körpers zu gewinnen, stellten wir von den Carbiden, die wir in gutkristallisierter Form erhielten, Strukturbestimmungen mithilfe von polarisationsmikroskopischen Untersuchungen, Debye-Scherrer-Röntgenaufnahmen und Dichtebestimmungen an.

1) B. 59^2 (1926) 1681.

II. Synthese der Acetylide und Carbide des Natriums, Kaliums und Lithiums.

1. Historisches.

Die Kohlenstoffverbindungen der Alkalimetalle wurden infolge ihrer niedrigen Bildungs- und Zersetzungstemperaturen zuerst von allen Carbiden entdeckt.

Bereits zu Beginn des vorigen Jahrhunderts (1810) erhielt D a v y[1] beim Erhitzen von Kaliummetall mit Graphit oder Diamant in Wasserstoffatmosphäre das sogenannte "Kohlenstoffkalium", eine schwarze leichtentzündliche Masse, die mit Wasser das damals noch unbekannte Acetylen entwickelte. 1837 fand er dieselbe Verbindung durch Erhitzen von Weinstein mit Kohle[2]. Seine Analyse des mit Wasser entwickelten Gases ergab schon damals dafür die empirische Formel CH.

Nachdem durch die Entdeckung des Calciumcarbids im Jahre 1862 durch W ö h l e r[3] die noch heute angewandte, bequeme Darstellungsweise des Acetylens gefunden worden war, und letzteres so der Forschung in erhöhtem Maße zugänglich wurde, fand B e r t h e l o t[4], dass beim Erhitzen im Acetylenstrom Kalium und Natrium, je nach dem Grad der Erhitzung, folgende Verbindungen lieferten:

bei tieferer Temperatur C_2HK bzw. C_2HNa,
bei höherer Temperatur C_2K_2 " C_2Na_2.

Da er bei diesen Reaktionen das Entstehen von Wasserstoff nachweisen konnte, stellte er dafür folgende Gleichungen auf :

$$C_2H_2 + Me = C_2HMe + H$$
$$C_2H_2 + 2Me = C_2Me_2 + 2H.$$
(Me = Na oder K)

1) Gilb. Ann. Phys. 35, 433 (1810).
2) Lieb. Ann. 23, 144 (1837).
3) Ann. 124, 220; J.B. 1862, 441.
4) Ann. Chim. Phys.(4) 9, 402 (1866).

Matignon[1] versuchte die Bildungsbedingungen dieser Verbindungen näher gegeneinander abzugrenzen. Er machte folgende Feststellungen:

1. Beim Einleiten von Acetylen in geschmolzenes Natrium bildet sich bei Temperaturen bis zu 190° Natriumacetylid, $NaHC_2$.

2. Beim Erhitzen von Natrium im Acetylen bis auf 250° entsteht oberhalb 210° direkt Natriumcarbid, Na_2C_2.

3. Natriumacetylid, $NaHC_2$, zersetzt sich durch Erhitzen im Wasserstoffstrom bei etwa 210 bis 230° in Natriumcarbid und Acetylen: $2NaHC_2 = Na_2C_2 + H$.

4. Unter denselben Bedingungen reagiert Natriumacetylid mit Natrium unter Bildung von Carbid und Wasserstoff:

$$NaHC_2 + Na = Na_2C_2 + H .$$

Zu ungefähr derselben Zeit suchte Moissau[2] das Natriumcarbid durch Erhitzen von Soda mit Kohle im elektrischen Ofen zu erhalten. Es gelang ihm aber nicht, auf diese Weise das Carbid rein und in nennenswerter Ausbeute darzustellen.

Später[3] versuchte er die Synthese des Acetylids des Kaliums sowie des Natriums auf dem schon von Berthelot und Matignon eingeschlagenen Wege, durch direkte Einwirkung von Acetylen auf die Metalle, nur mit dem Unterschiede, dass er nicht wie jene bei den Schmelztemperaturen der Metalle sondern zunächst einmal bei Zimmertemperatur arbeitete und den Druck variierte. Angeblich gelang ihm die Synthese von Kaliumacetylid bei Einwirkung von Acetylen und Kalium schon bei Zimmertemperatur und Normaldruck. Allerdings benötigte diese Reaktion sehr lange Zeit. Von einer bestimmten Menge Acetylengas, die mit einem Überschuss von Kalium in Berührung stand, war erst in 49 Tagen die Hälfte in Kaliumacetylid umgewandelt. Beim Natrium war die Reaktionsgeschwindigkeit noch geringer, und der Umsatz in der obigen Zeit beinahe gleich Null. Daher nahm er hier einen grösseren Druck zu Hilfe. Er kondensierte auf Natrium in einem starkwandigen Glasrohr trockenes, flüssiges Acetylen, verkittete das Rohr und setzte es der Zimmertemperatur aus. Nach einigen Tagen bedeckte sich das Natrium mit einer gelblich-weissen Haut, deren Dicke ständig zunahm, bis die Umwandlung in das Acetylid vollständig geworden war. Das

1) Ann. Chim. Phys. (7) 14 (1898) 90.
2) C.r. 126 (1898)303
3) C.r.126 (1898) 305

erhaltene Produkt soll ein weisses Pulver gewesen sein und der Formel C_2HNa entsprochen haben. Weiterhin will Moissan dasselbe Produkt auch ohne Anwendung von flüssigem Acetylen sondern nur bei Verwendung von Acetylengas unter geringem Druck erhalten haben. Bei einem Druck von zwei Atmosphären soll dieVerbindung merklich schneller entstehen als bei gewöhnlichem Atmosphärendruck; ferner bei gelindem Erwärmen auch schon unter vermindertem Druck, und zwar bei 70° C in etwa 50 Tagen.

Kurz darauf[1] fand Moissan abermals ein neues Verfahren, welches wohl als das bisher beste zur Darstellung von möglichst reinem Natriumacetylid betrachtet werden kann. Er löste Natrium in flüssigem Ammoniak auf und leitete in diese bekanntlich blaue Lösung bei -40 bis -80° C bis zum Verschwinden der blauen Farbe Acetylen ein. Sodann liess er die Lösung unter Feuchtigkeitsabschluss bei Zimmertemperatur stehen, bis alles Ammoniak und überschüssiges Acetylen abgedampft war. Als Rückstand erhielt er dann Natriumacetylid in Form weisser Kristalle.

Schliesslich erhielt Moissan[2] das Natriumacetylid noch durch Einwirkung von Acetylen auf Natriumhydrid bei 100° C nach der Gleichung:

$$NaH + C_2H_2 = NaHC_2 + H_2 .$$

Erwähnt sei noch, dass nach Brauckmeyer[3] aus Natriumcyanid beim Erhitzen mit der gleichen Menge Magnesiumpulver im Vakuum auf etwa 450-470° ebenfalls, wenn auch in geringer Menge, Natriumcarbid entsteht.

2. Darstellung des Mononatriumacetylids.

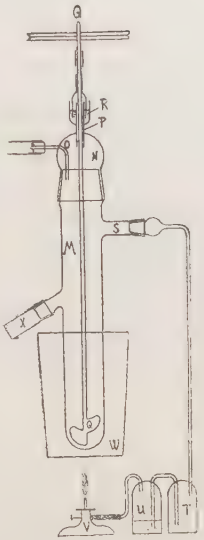
a. Einwirkung von Acetylen auf geschmolzenes Natrium.

In vorliegender Arbeit wurde zunächst die von Brauckmeyer[4] verbesserte Methode Matignon's zur Darstellung des Natriumacetylids angewandt.

1) C.r.127 (1898) 911.
2) Bull.Soc.chim. 31 (1904) 556
3) R.Brauckmeyer,Diplomarbeit, Karlsruhe, 1922.
4) R.Brauckmeyer,Diplomarbeit, Karlsruhe,1922

Das aus Calciumcarbid mit Wasser entwickelte Acetylen wurde zur Reinigung durch 50 %ige Kalilauge, wässrige Chromsäure (150g $Na_2Cr_2O_7$, 800 ccm Wasser, 200 ccm conc.Schwefelsäure), salzsaure Merkurichloridlösung, alkalische Natriumhyposulfitlösung (100 g Hyposulfit, 500 ccm Wasser, 80 ccm 70 %ige Natronlauge), einen Turm mit grobkörnigem, ein U-Rohr mit feingekörntem Chlorcalcium und schliesslich durch ein langes Rohr mit Phosphorpentoxyd geleitet.

Fig. 1



Als Reaktionsgefäss diente das 4 cm weite und 20 cm lange Reagenzrohr M (s.Fig. 1) mit aufgeschliffener Glashaube N. Letztere war mit einem Gaszuleitungsrohr O versehen sowie mit dem Führungsrohr P für den Rührer Q mit Quecksilberdichtung R. Die Gasableitung erfolgte durch den seitlichen Ansatz S, der auch zum Hineinbringen des Natriummetalls diente. Die abgeleiteten Gase gelangten durch die Sicherheitsflasche T und die Waschflasche U mit conc.Schwefelsäure in den Leuchtgas-Mikrobrenner V und wurden dort mitverbrannt. X ist ein Normalschliffansatz zum Abfüllen des Reaktionsprodukts in Wägegläschen.

Beschreibung der Versuche.

Das Reaktionsgefäss M wurde zunächst mit Acetylien gefüllt, dann mit blanken Natriumstückchen beschickt und mit Hilfe des Ölbads W bis zum Schmelzen des Natriums erhitzt, so dass der Rührer in Tätigkeit treten konnte. In diesem Augenblick setzte auch schon eine lebhafte Absorption von Acetylid ein Bei einigen Versuchen war diese so stark, dass Kohlenstoff in Form von Russflocken, die mit dem Gasstrom emporwirbelten, ausgeschieden wurde. Die Temperatur stieg dabei schnell von etwa 110° C auf 140-150° an, teilweise sogar - weil die Heizvorrichtung nicht schnell genug abgestellt wurde - bis auf 180° C. Infolgedessen ergaben die ersten Versuche immer ein mehr oder weniger graugelbes bis graubraunes, z.T. sogar verkohltes Produkt. Es gehörte etwas Geschicklichkeit und die Sammlung einer gewissen Erfahrung dazu, bis man es zu einem ziemlich kohlenstofffreien, fast rein weissen Produkt brachte. Es ist z.B. wichtig, für eine gute Rührung zu sorgen, damit die Oberfläche des Natriums

fortwährend erneuert wird und so die Angriffspunkte vermehrt und vor allem die gebildeten Acetylidteilchen allzu grosser Hitzeeinwirkung durch den Fortgang der Reaktion in unmittelbarer Umgebung entzogen werden. Die Temperatur darf weder zu hoch - wegen der leichten Zersetzlichkeit und Polymerisation - noch zu tief gehalten werden, da dann die Reaktion zu langsam erfolgt.

Brauckmeyer[1] gibt als geeignet eine Temperatur v. 150° C an. Bei dieser Temperatur gelang es uns nach 20-stündiger Dauer der Einleitung von Acetylen ein fast reinweisses Produkt zu erhalten. Indessen ergab die Analyse, auf deren genaue Ausführung noch näher eingegangen wird, dass dieses Produkt noch freies Natrium enthielt. Dies wurde durch die blaue Farbe, die beim Auflösen in flüssigem Ammoniak entstand, bestätigt. Es wurde deshalb versucht, das so erhaltene Acetylid durch Umkristallisieren aus flüssigem Ammoniak zu reinigen.

b. Umkristallisation des Natriumacetylids aus flüssigem Ammoniak.

Ein 3 cm weites und 30 cm langes Reagenzrohr enthielt oben einen Gummipfropfen mit zwei Bohrungen. Durch die eine Bohrung ging ein langes, bis auf den Boden des Gefässes reichendes Glasrohr als Ammoniakzuleitung. Die zweite Bohrung diente zur Ammoniakableitung. Sie stand zwecks Druckregulierung mit einem Quecksilberventil in Verbindung. Etwa 7-8 cm vom oberen Rand entfernt befand sich ein Ansatz mit Normalschliff, auf den eine Reihe Wägegläschen aufgesetzt werden konnten. Das Reagenzrohr tauchte bis zu diesem Ansatz in ein Dewar-Gefäss mit einer Mischung von fester Kohlensäure und Aceton ein, welche eine Temperatur von -40 bis -80° C. einzuhalten gestattete.

Nach Bereitung von etwa 100 ccm flüssigem Ammoniak wurden darin etwa 15-20 g des oben erhaltenen Natriumacetylids aufgelöst. Die Lösung war durch das im Acetylid enthaltene freie Natrium blau gefärbt. Es wurde nunmehr solange Acetylen eingeleitet, bis die Lösung entfärbt war. Sodann wurde die durch

1) R. Brauckmeyer, Dipl.Arb., Karlsruhe, 1922.

andere Verunreinigungen noch trübe Lösung durch einen Glassintertiegel in ein zweites Reagenzrohr hineinfiltriert. Letzteres war genau so beschaffen wie ersteres, tauchte ebenfalls in ein Kohlensäure-Aceton-Bad ein und wurde zur schnelleren Filtration durch den seitlichen Ansatz abgepumpt. Das Filtrat war wasserklar durchsichtig. Es wurde unter Feuchtigkeits-und Kohlensäureabschluss bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, bis alles Ammoniak und überschüssiges Acetylen verdampft war. Der Rückstand bestand aus einer weissen, kristallinen Masse, die zum Teil an der Glaswandung festgebacken war. Unter Vermeidung von Feuchtigkeitszutritt wurde die Substanz in Ammoniak-Atmosphäre mit einem langen Spatel von der Wandung abgelöst, zerkleinert und in Acetylen-Atmosphäre durch den seitlichen Schliffansatz in aufgesetzte, mit Acetylen gefüllte Wägegläschen eingefüllt, um zum Teil analysiert, zum Teil zum Carbid weiterverarbeitet zu werden.

c. Einwirkung von Acetylen auf Natrium, gelöst in flüssigem Ammoniak, bei -50 bis -60° .

Diese Darstellungsmethode von Natriumacetylid wurde zuerst von Moissan[1], später mit kleinen Änderungen von Munderich und Hess[2] sowie von Straus und Voss[3] angewendet.

Wir verbesserten diese Methode etwas, indem wir uns der im vorigen Abschnitt(s.o.) beschriebenen, zur Reinigung durch Umkristallisation und Filtration benutzten Gefässe bedienten.

Eine Lösung von 10 g Na in 100 ccm flüssigem Ammoniak wurde durch Einleiten von Acetylen entfärbt und durch einen Glassintertiegel filtriert. Nach Verdampfung des Ammoniaks u. überschüssigen Acetylens aus dem Filtrat wurde das zurückbleibende Natriumacetylid weiterbehandelt, wie im vorigen Abschnitt angegeben wurde. Erwähnt sei noch, dass das Ammoniak vor der Kondensation durch Einschaltung eines mit Ätzkali gefüllten Glasrohres getrocknet wurde und die Reinigung des Acetylens in der (S. 9) beschriebenen Weise erfolgte. Das

---

1) C.r. 127 (1898) 911.
2) B.51 (1918) 377.
3) B.59 (1926) 1681.

Natrium wurde mit der Na-Presse in ein Gefäss mit absolutem Äther gepresst und von dort schnell in das mit flüssigem Ammoniak gefüllte Reaktionsrohr übergeführt.

Betreffs der Verwendungsfähigkeit der angegebenen Methoden der Darstellung des Natriumacetylids sei bemerkt, dass die erste Methode von Matignon, wenn es nicht auf grössere Reinheit des Produktes ankommt, die bequemste und billigste ist. Zur Erzielung eines reineren Acetylids ist die Methode von Moissan verbunden mit einer Filtration vorzuziehen.

3. Darstellung des Natriumcarbids.

Die Umsetzung des Mononatriumacetylids in das Natriumcarbid wurde zuerst von Matignon sowie von Moissan[1] beobachtet. Während Matignon diese Umsetzung bei Atmosphärendruck durch Erhitzen von Acetylen- bzw. Wasserstoffstrom durchführte (S. 7), wandte Moissan dazu einen Unterdruck an. Er erhitzte das Acetylid in einem schwer schmelzbaren Glasrohr langsam im Vakuum und erhielt neben einer kleinen Menge flüssiger Kohlenwasserstoffe braun bis schwarz gefärbtes Natriumcarbid. Über die angewandte Temperatur gibt er keine nähere Auskunft. Skosarewski[2] erhitzte das Acetylid im geringeren Vakuum von 12 mm Druck in Wasserstoffatmosphäre auf 190°. Brauckmeyer[3] stellte fest, dass sich die Reaktion schon bei 150° im Vakuum der Gaede-Pumpe quantitativ durchführen liess, wobei man ein fast reinweisses Produkt erhält. Strauss und Voss[4] hinwiederum hielten ein 7-stündiges Erhitzen auf 200° im Wasserstoffstrom für angebracht. Guernsey und Sherman[5] endlich erhitzten das nach Matignon erhaltene Gemisch von Natriumacetylid und Natriumcarbid 3-4 Stunden im Vakuum (Druckangabe fehlt) stufenweise bis auf 200°.

In vorliegender Arbeit wurde das nach Matignon dargestellte Produkt (S. 8), das noch freies Natrium enthielt, im

1) Matignon C.r.124 (1897) 775,
Moissan C.r.126 (1898) 304.
2) Journ.Russ.Ges. (chem.) 36, 863.
3) R.Brauckmeyer, Dipl.Arb. Karlsruhe, 1922, 13.
4) B.59[2] (1926) 1681.
5) J.Am.Chem.Soc. 48(1926) 140.

Vakuum (ca. 12 mm) bei Gegenwart von Wasserstoff 2 Stunden lang auf 160° erhitzt. Es gelang jedoch auf diese Weise nicht, ausser der Zersetzung des Acetylids in Carbid und Acetylen auch noch alles freie Natrium nach der Gleichung:

$$NaHC_2 + Na = Na_2C_2 + H ,$$

umzusetzen. Deshalb verwandten wir zu den weiteren Versuchen das durch Umkristallisieren gereinigte sowie das nach Moissan dargestellte und filtrierte Acetylid. Die Zersetzung zum Carbid wurde im Vakuum in folgender Weise vorgenommen:

Ein mit einem Schliff an eine Töplerpumpe angeschlossenes Reagenzrohr (30 x 3 cm) wurde zuerst mit Argon gefüllt. Dann wurden tarierte Wägegläschen mit eingewogener Substanz in das schräg geneigte Rohr hineingeschoben, die Deckel von ihnen entfernt und das Rohr evakuiert. Sodann wurde durch Hineinlassen von Argon wieder Atmosphären-Druck hergestellt. Nach Feststellung (durch Wägung der Gläschen), dass bei Zimmertemperatur durch Abpumpen keine Gewichtsabnahme erfolgt war, wurden die Gläschen wieder wie vorhin ins Rohr gebracht. Dieses wurde evakuiert, ein elektrischer Ofen übergeschoben und langsam erhitzt. Bei etwa 115°C war eine allmähliche Gasentwickelung des Natriumacetylids an der Druckerhöhung zu bemerken, die bei 130-135° ihren Höhepunkt erreichte. Das abdissociierte Gas wurde durch die Töplerpumpe in eine Messbürette gepumpt und analysiert. Der durchschnittliche Gehalt dieses Gases an Acetylen betrug in fast allen Fällen 98,8 bis 99,5 %, während der Rest von 0,5 bis 1,2 % Luft war. Aus der Menge des abgepumpten Gases sowie den dabei enstandenen Gewichtsabnahmen der einzelnen Proben wurde die Reinheit des verwendeten Acetylids bzw. des Carbids bestimmt. Bemerkenswert ist, dass anfangs bei langsamem Abpumpen wäh- 3 bis 4 Stunden die Gewichtsabnahme nur 72-74 % der für reines Natriumacetylid berechneten betrug, während man bei rascherem Abpumpen innerhalb 1,5 bis 2 Stunden mit der Töplerpumpe zu einer Gewichtsabnahme gelangte, die 88,2 bis 93,5 % Gehalt an Acetylid entsprach. Eine Erklärung dafür wäre in einer Bildung von Polymerisationsprodukten des Acetylens bei längerem Abpumpen zu suchen. Die länger abgepumpten Proben waren auch erheblich dunkler gefärbt als die rasch abgepumpten. Eine genauere Untersuchung auf das Vorhandensein von Polymerisationsprodukten mussten wir uns versagen.

4. Analysen vom Acetylid und vom Carbid des Natriums.

In der Literatur finden sich nur kurze und unvollständige Angaben über die Analysen der Alkalicarbide. Deren exakte und einwandfreie Durchführung bereitet allerdings erhebl. Schwierigkeiten.

Zunächst kann neben dem Acetylid schon Carbid bzw. beim Carbid noch Acetylid vorhanden sein. Sodann ist es schwer, bei der Darstellung die Bildung von Oxyd ganz zu vermeiden. Ausserdem sind die Produkte ausserordentlich hygroskopisch, so dass sich bei Gegenwart von Spuren feuchter Luft sehr leicht nach den Gleichungen:

$$NaHC_2 + H_2O = C_2H_2 + NaOH$$
$$Na_2C_2 + 2H_2O = C_2H_2 + 2NaOH$$

Natriumhydroxyd und deren Hydrate bilden können. Aus diesem Grunde genügt auch die Bestimmung des Natriumgehaltes durch Titration oder gewichtsanalytisch für sich allein nicht, da der Natriumgehalt ebensogut vom Natriumhydroxyd, dessen Molekulargewicht 40 ist, herrühren kann, wie vom Acetylid, dessen Molekulargewicht 44 beträgt Die Gegenwart von Hydroxyd bedingt also höheren Na-Gehalt, von Hydraten geringeren. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes durch Messen des bei der Zersetzung mit Wasser oder Alkohol entwickelten Acetylenvolumens ist ebenfalls für sich allein unsicher und liefert, wie weiter unten ausgeführt, zu niedrige nicht übereinstimmende Werte. Auch die Verbrennung kann zu keinem einwandfreien Wert für C führen, da entstehendes Kohlendioxyd leicht im Verbrennungsrohr als Natriumcarbonat gebunden werden kann.

Berthelot[1] erhielt nur mit Kohlenstoff verunreinigte Produkte und machte keine genauen Angaben über die Analysenresultate.

De Forcrand[2] veröffentlichte eine Analyse des von ihm nach

1) Ann.Chim.Phys.(4) 9 (1866) 3, 387.
2) C.r. 120 I (1895) 1215.

Berthelot dargestellten, schwarzen Natriumcarbids, worin er alkalimetrisch Na zu 40,83 %, aus dem mit Wasser erhaltenen Acetylen C zu 21,30 %, bestimmte, und den Rest von 37,87 % für beigemengten Kohlenstoff hielt.

Matignon[1] erhielt als erster nach der Berthelot'schen Methode ziemlich weisse Produkte. Er bestimmte den Natriumgehalt durch Zersetzen mit Wasser und alkalimetrische Titration, den Kohlenstoff einmal durch Zersetzen mit Wasser und Messung des dabei entstandenen Acetylenvolumens, sodann durch Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom. Ferner bestimmte er auch bei einem Versuch die Gewichtsabnahme bei der Überführung des Natriumacetylids ins Carbid. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in der Tabelle I mit angegeben.

Moissan[2] gibt nur Analysen des von ihm dargestellten Acetylids (nicht vom Carbid) an.

Skosarewski[3] analysierte ebenfalls nur das Acetylid.

Brauckmeyer[4] versuchte die Mängel der von Matignon und Moissan angewandten Analysenmethode: der Zersetzung des Produkts mit Wasser, wobei zu leicht Verpuffung und dadurch Substanzverlust, Kohlenstoffabscheidung etc. eintrat, dadurch zu beseitigen, dass er 96 %-igen Alkohol zur Umsetzung des Carbids benutzte. Es soll sich hierbei neben Acetylid hauptsächlich Natriumalkoholat und etwas NaOH bilden. Das Alkoholat wurde mit Wasser zersetzt und die ganze Lösung, in der sich jetzt nur Lauge befand, mit n/10 Salzsäure titriert.

Ausführung der Analysen.

In vorliegender Arbeit wurde die Zersetzung des Produktes zuerst nach Brauckmeyer mit 96%-igem Alkohol in einem, durch ein Kapillarohr mit der Hempelbürette verbundenen Fläschchen vorgenommen, das innen am Boden angeschmolzen ein Gläschen zur Aufnahme des Alkohols enthielt. Obwohl das Fläschchen vorher mit Argon angefüllt worden war und aussen mit Wasser gekühlt

---

1) Ann. Chim. Phys. (7) 14 (1898) 90.
2) C.r. 127 (1898) 911.
3) Journ. Russ. Ges. (chem.) 36, 863.
4) R. Brauckmeyer, Dipl.Arb., Karlsruhe, 1922.

wurde, kam es vor, dass beim Zersetzen mit Alkohol plötzlich Entzündung eintrat und Gummipfropfen samt Kapillare weggeschleudert wurden. Da auch wegen der grossen Löslichkeit des Acetylens in Alkchol hierbei keine genaue Kohlenstoffbestimmung möglich war, wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Ein etwa 20 cm langes und 2 cm weites Reagenzrohr war durch einen Schliff und Glasrohr mit Hahn an eine Töplerpumpe angeschlossem. Der Schliff war so weit, dass man ein kleines Wägegläschen durch ihn hindurch in das Reagenzrohr bringen konnte.

In diesem wurden etwa 10ccm Wasser durch eine Kältemischung zum Gefrieren gebracht. Hierauf wurde die Luft durch trocknes Argon verdrängt und das Wägegläschen mit Substanz auf das Eis gestellt. Sodann wurde verschlossen und mit der Töplerpumpe rasch evakuiert. Jetzt wurde das Kältebad entfernt, so dass das Eis schmolz und die Substanz in dem Wägegläschen durch die Wasserdämpfe langsam unter Entwicklung von Acetylen zersetzt wurde. Das Gas wurde durch die Töplerpumpe abgepumpt, gemessen und analysiert. Da die Werte für den Kohlenstoffgehalt bei diesem Verfahren ziemlich unter den für das Acetylid sowie das Carbid berechneten gefunden wurden, konnte dadurch ein Fehler entstanden sein, dass der Dampfdruck des Eises schon eine Zersetzung hervorrief, ehe das zur Messung nötige Vakuum hergestellt war. Deshalb wurde an das Reagenzrohr seitlich ein einmal nach unten gebogenes, mit Hahn versehenes Kapillarrohr angeblasen, das in ein Becherglas mit möglichst gasfrei gemachtem Wasser tauchte. Zur Analyse wurde mit trockenem Argon gefüllt, das Wägegläschen mit Substanz auf den Boden des Reagenzrohrs gelegt, geöffnet und evakuiert. Hierauf wurde der Kapillarhahn geöffnet, so dass Tropfen für Tropfen Wasser in das (aussen gekühlte) Reagenzrohr eintrat und die Substanz zersetzte. Das entwickelte Acetylen wurde abgepumpt, gemessen und analysiert. Die Analyse ergab, dass es nahezu reines Acetylen war. Von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung wurde es fast restlos absorbiert. Die zurückgebliebene wässerige Lösung ergab mit ammon. Kupferchl.-Lösung keine Rotfärbung; mithin war darin kein Acetylen absorbiert. Aus dem entwickelten Acetylen wurde der C-Gehalt berechnet. Die Lösungen wurden mit Salzsäure titriert, um den Na-Gehalt zu bestimmen.

Die Natrium-Werte der beiden ersten Analysen sind deshalb zu hoch, weil noch freies Natrium vorhanden war. Die übrigen Na-Werte des Acetylids zeigen ziemlich gute Übereinstimmung untereinander sowie mit den von Moissan angegebenen. Dagegen sind

Tabelle I. (Analysen)

	Nr.	Natriumacetylid Gehalt an Na %	Natriumacetylid Gehalt an C %	Natriumcarbid Gehalt an Na %	Natriumcarbid Gehalt an C %	Kaliumacetylid Gehalt an K %	Kaliumacetylid Gehalt an C %	Kaliumcarbid Gehalt an K %	Kaliumcarbid Gehalt an C %
Berechn.Gehalt d.reinen Prod.		47,9	50,0	65,7	34,3	61,0	37,4	76,5	23,5
Darstellg.nach Matignon	1	51,8	--	69.8	37.8	60.8	33.5	--	--
	2	50,9	38,5	68.7	--	61,2	33,8	--	--
Umkrist.aus flüss.Ammoniak	3	48,9	41,3	65,7	31,9	60,9	34,4	--	--
	4	49,5	--	66,0	33,0	61,1	22,1	--	--
Dargestellt n. Moissan und Filtration	5	48,8	47,1	64,9	31,2	61,1	34,9	--	15,1
	6	48,3	--	65,5	29,6	61,2	31,9	59,2	18,5
	7	47,9	46,9	65,4	30,3	61,0	33,0	61,6	17,5
	8	48,7	--	67,7	32,6	61,2	37,4	--	--
Von Matignon angegeb.Analysen	1	48,0		64,2	33,7				
	2	--	48,8	63,2	--				
	3	--	49,2	64,2	--				
Von Moissan angegeb.Analysen	1	48,2	49,4	--	--	61,2	37,1		
	2	48,3	49,7	--	--	61,0	36,2		
	3	47,8	49,6	--	--				

In der Literatur finden sich noch Analysen von:

1. Brauckmeyer (l.c.),der bei 2 Analysen des Carbids 76,3% bzw.65,9% Na fand,
2. Straus & Voss (l.c.),wonach deren Natriumacetylid 42,0 bis 44,5% C und das Natriumcarbid etwa 29,4% C enthielt,
3. Skosarewski (l.c.),der einen Na-Gehalt des Acetylids von 53,5% angibt.

die Kohlenstoff-Werte fast sämtlich zu tief in Übereinstimmung mit Analysen von Matignon und Strauss und Voss. Dieser Umstand lässt vermuten, dass die Bestimmungsmethode des Kohlenstoffes noch nicht einwandfrei ist, und dass die Zersetzung der Stoffe durch Wasser, wenn sie auch im Vakuum erfolgte, möglicherweise infolge der lokalen Erhitzung Polymerisations- oder wahrscheinlicher Wasseranlagerungsprodukte des Acetylens (etwa Acetaldehyd) lieferte. Auch der Geruch der zersetzten Proben war immer der gleiche charakteristische, beim Natriumacetylid, -carbid und beim Kaliumacetylid; er erinnerte sehr an Acetaldehyd.

Da eine bessere Kohlenstoffbestimmung noch nicht gefunden werden konnte, wurden als weiteres Kriterium für die Identifizierung der Reaktionsprodukte noch die quantitativen Ergebnisse der Überführung des Acetylids zum Carbid zu Hilfe gezogen, und zwar die durch Abpumpen erreichten Gewichtsabnahmen sowie die dabei entwickelten und gemessenen Acetylenvolumina. Hier können allerdings auch wieder zu niedrige Werte erhalten werden, wenn neben dem Acetylid schon Carbid vorhanden ist, aber dies dürfte nur in geringem Maße der Fall sein, wie namentlich die letzten Ergebnisse zeigen. In Tabelle II sind die Ergebnisse des Abpumpens aufgeführt. In der Spalte 1 sind die Proben (nach der Darstellung) nummeriert wie in Tab. I.

Tabelle II

		Auf 100g Einwage bez.		Gehalt an $NaHC_2$ nach der	
	№	Gewichts-abnahme g	Acetylen-abgabe +) ccm	Gewichts-abnahme %	Acetylen-abgabe %
Für 100g reines Acetylid berechn.		27,1	23 333		
Darstlg.Matignon	1	22,o	—	81,3	—
abgep.10mm b. 150°	2	24,o	—	88,5	—
Darstl.Umkristl.	3/4	19,8	20,600	73,1	88,4
Darst.Moissan und	5	24,5	21 800	90,4	93,8
Filtr.Abgep.Töpler	6	24,o	22 400	88,5	96,2
1 mm 150°	7	24,3	22 450	89,7	93,6
Rasch abgepumpt	8	25,4	22 650	93,5	97,2
Temp.bis 160°	9	25,o	22 700	92,4	97.4
Oelpumpe b.160°	10	26,1	—	96,2	—
Oelpumpe b.230°	11	26,3	—	96,9	—

+) red. auf Norm.Bad.

Nach einer Angabe von Matignon[1] erreichte dieser durch 3-stündiges Erhitzen im Wasserstoffstrom bis 230° eine Gewichtsabnahme von 25,6%. Straus & Voss[2] erzielten auf die gleiche Weise nur 23,3% Gewichtsabnahme.

In der Spalte 2 stehen die Gewichtsabnahmen der Proben jedesmal auf 100 g Einwage bezogen. Über dieser Rubrik steht zum Vergleich obenan der berechnete Wert der Gewichtsabnahme, die 100 g reinen Natriumacetylids beim Übergang zum Carbid erleiden müssen. Die 3.Spalte enthält die abgepumpten Mengen Acetylen, auf 100 g Einwage bezogen, und darüber wieder den berechneten Wert der Acetylen-Abspaltung aus 100 g reinen Acetylids. In der 4. und 5. Spalte wurde aus den erhaltenen Werten der 2. und 3. Spalte und den darüber stehenden theoretischen (27,1 bzw. 23 333) der Prozentgehalt an Natriumacetylid errechnet, welcher auch dem entstandenen Natriumcarbid entspricht. Die beiden ersten Proben (Darstellung n.Matignon) ergaben beim 2-stündigen Erhitzen auf 150-160° bei etwa 10 mm (Wasserstrahlpumpe) keine übereinstimmenden Werte, was durch ungleichen Gehalt an freiem Natrium bzw.Umsatz desselben oder schon vorhandenes Carbid zu erklären ist.Bei den aus flüssigem Ammoniak umkristallisierten Proben Nr 3 und 4 war die Gewichtsabnahme auffallend gering und stimmte nicht mit der Acetylenabgabe überein, wofür keine ausreichende Erklärung angegeben werden kann. Hier wie bei den nächsten nach Moissan dargestellten Produkten war bei etwa 135° mit der Töplerpumpe während 6-7 Stunden abgepumpt worden. Die Proben 5-7, die zuerst bei 135° und dann eine Stunde bei 150° abgepumpt worden waren, entsprachen nach der Gewichtsabnahme einem durchschnittlichen Gehalt von 90% und von 94 bzw. 96 % nach der Acetylenabgabe. Wie aus den weiteren Versuchen hervorgeht, steigen die Werte der Gewichtsabnahme, je rascher abgepumpt wird. Bei den Proben Nr.10 und 11 wurde mit der Ölpumpe bei 160° bzw. 230° eine Gewichtsabnahme entsprechend 96,2 bzw. 96,9% Gehalt an Acetylid erzielt, in annähernder Übereinstimmung mit den beiden letzten Werten der Acetylenabgabe von 97,2 und 97,4 %.

Fassen wir die Ergebnisse der titrimetrischen und volumetrischen Bestimmung sowie der Überführung des Acetylids ins Carbid zusammen, so können wir Folgendes sagen:

1) Ann.chim.phys.(7) 14 (1889) 90.
2) B. 59[2] (1926) 1681.

1. Die titrimetrische Bestimmung des Natriumgehalts ergibt für den Acetylid- bzw. Carbidgehalt infolge geringer Beimengung von Natron zu hohe Werte (>100 %).

2. Die volumetrische Bestimmung des mit Wasser im Vakuum entwickelten Acetylens zur Ermittlung des Kohlenstoffgehalts lieferte fast ausschliesslich zu tiefe Werte, die ihre Ursache darin haben können, dass sich das Acetylen bei der Zersetzung mit Wasser teilweise polymerisiert oder Wasser anlagert[1].

3. Die Messung der Gewichtsabnahme und der Acetylenabgabe bei der Überführung des Acetylids in das Carbid ergibt Werte, die zwischen den beiden genannten Bestimmungsarten liegen. Da auch sonst die Fehlerquellen bei diesen Messungen geringer sind, ist anzunehmen, dass die letzten hierbei erhaltenen Werte den Gehalt des zuletzt dargestellten Acetylids und Carbids mit etwa 97% annähernd richtig wiedergeben.

5. Darstellung von Kaliumacetylid.

Über die Darstellung dieses Acetylids ist seit den Untersuchungen von Moissan im Jahre 1898 bzw. 1904[2] nichts neues mehr veröffentlicht worden.

Berthelot[3] erhielt diese Verbindung wie das Natriumacetylid durch gelindes Erwärmen von Kalium in Acetylen-Atmosphäre. Dabei fing das Kalium Feuer und verbrannte mitunter explosionsartig. Auch bei der Gegenwart von Äthylen und einer grossen Zahl anderer organischen Verbindungen soll aus Kalium beim Erhitzen bis zur Rotglut Kaliumacetylid entstehen. Bemerkenswert sind die folgenden Beobachtungen Berthelot's 2): Das Kalium des Handels enthält gut nachweisbare Spuren von Kaliumacetylid, während Natrium diese nicht oder kaum nachweisbar enthält. Ferner: Lässt man gereinigtes Kaliummetall nur einen Augenblick mit der Luft in Berührung und erhitzt es dann in Wasserstoffatmosphäre auf etwa 200° C, so enthält

1) Möglicherweise ist aus diesem Grunde auch das technische Calciumcarbid höherprozentisch, als die Analysen angeben.
2) C.r.126 (1898) 302, C.r.127 (1898) 911, Bull.Soc.Chim. 31 (1904) 556, 720.
3) Ann.Chim.Phys. (4) 9 (1866) 3.

dieses Kalium nachher ebenfalls kleinere Mengen Acetylid. Berthelot erklärt dies dadurch, dass das an der Luft oberflächlich auf dem Metall gebildete Carbonat nachher durch das Erhitzen mit Wasserstoff zum Acetylid reduziert wird.- Es ist klar, dass das von Berthelot dargestellte Kaliumacetylid stark durch Kohlenstoff verunreinigt war. Moissan[1] versuchte, ausgehend von der eben erwähnten Beobachtung Berthelot's, durch Erhitzen von Kaliumcarbonat und Kohlenstoff im elektrischen Ofen das Kaliumacetylid zu erhalten. Er musste aber feststellen, dass die Temperatur des elektrischen Ofens für eine einigermassen reine Darstellung des Acetylids zu hoch war. Die so gewonnene Verbindung enthielt ca 30-35 % Verunreinigungen, die zumeist Kohlenstoff waren. Daraufhin stellte er die schon erwähnten (s.S. 7) Versuche mit Kalium und Acetylen bei gewöhnlicher Temperatur an, die zwar zur Bildung von Kaliumacetylid führten, jedoch eine Reaktionsdauer von 7 Wochen beanspruchten. Deshalb ging er auch beim Kalium dazu über, das Acetylid durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak darzustellen, wobei er die Verbindung in kristallinen, borsäureähnlichen Blättchen erhielt.

Darstellung des Kaliumacetylids nach Matignon.

Die Darstellung des Kaliumacetylids, die nach dieser Methode unseres Wissens noch nicht versucht worden ist, lässt sich analog der des Natriumacetylids durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$C_2H_2 + K = KHC_2 + H ,$$

und wurde von uns mit Hilfe derselben Apparatur (vergl.S 9) durchgeführt. Beim Einleiten des Acetylens in das schmelzende Kalium trat die Reaktion der Bildung des Acetylids schon zwischen 70 und 80° ein. Es enstand beim 1.Versuch ein gelbweisses Pulver, beim 2.Versuch, durch Verglimmen und Russbildung ein fast schwarzes Produkt, beim 3.Versuch, durch geringe Russbildung ein grau-weisses Pulver.

Bei den nächsten Versuchen wurde das Kalium im Rührgefäss mit Glasperlen durchmischt, um die Reaktion zu Anfang zu mässigen und später eine bessere Rührung zu erzielen. Dennoch trat leicht, wenn auch nicht so stark, Russbildung auf und

1) C.r.126, 302

zwar gewöhnlich dann, wenn der mit einer Wasserturbine betriebene Rührer, der durch irgend einen Umstand ausgesetzt hatte, sich wieder bewegte.

Der 5.Versuch endlich lieferte ohne Russbildung ein schneeweisses, feinkristallines Pulver, wovon in Tabelle I. 2 Analysen, Nr.1 u. 2, angegeben sind. Die titrimetrische Bestimmung des Alkaligehalts ergab hier, im Gegensatz zu dem nach Matignon dargestellten Natriumacetylid, Werte, die vollkommen mit dem für reines Kaliumacetylid berechneten Wert übereinstimmen. Die Gasanalyse dagegen ergab auch hier für den Kohlenstoffgehalt zu niedrige Werte. Beim Auflösen dieses Acetylids in flüssigem Ammoniak zeigte sich keine Blaufärbung. Gleichwohl wurde auch dieses Produkt aus flüssigem Ammoniak umkristallisiert. Die Analysen des umkristallisierten Stoffes bleiben jedoch die gleichen: Titrimetrisch ergeben sich für Kalium gute, übereinstimmende und dem Kaliumgehalt von reinem Kaliumacetylid entsprechende Werte, gasanalytisch für den Kohlenstoff wenig übereinstimmende, zu tiefe Werte,wie die Analysen Nr. 3 und 4 der Tabelle I zeigen.

Darstellung nach Moissan.

Die Darstellung des Kalium acetylids nach dieser Methode ist genau dieselbe, wie die von Natriumacetylid (s.S.11).Sie geschah also durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak (wobei die Entfärbung durch Acetylen sehr viel schneller vor sich ging) und Filtration in der beschriebenen Weise. Das so erhaltene Kaliumacetylid war rein weiss und hatte ein einheitliches, schönes kristallines Aussehen. Unter dem Mikroskop waren deutlich weisse Blättchen von quadratischem Umriss zu erkennen. Diese Beobachtung gab den Anlass, mit Hilfe des Polarisationsmikroskops, von Debye - Scherrer-Röntgen-Aufnahmen und Dichtebestimmungen Untersuchungen über den Kristallbau der Acetylide anzustellen(s.S. 26).

Tabelle I enthält unter 5-8 Analysen des Kaliumacetylids, welche mit den ersten 5 Analysen im grossen und ganzen übereinstimmen. Die Kalium-Werte sind fast ausschliesslichtheoretische,die Kohlenstoffwerte dagegen zeigen nur zum Teil Übereinstimmung und sind meistens zu tief. Also im Wesentlichen dasselbe Bild wie bei den Natriumacetylidanalysen. Es bleibt auch hier nur übrig anzunehmen, dass sich bei der Zersetzung

mit Wasser nichtflüchtige Polymerisations- oder Wasseranlagerungsprodukte des Acetylens bilden, wodurch dann die Menge des zur Messung kommenden Acetylens mehr oder weniger zu klein wird. (Moissan[1]) kommt an einer Stelle seiner Ausführungen zu der gleichen Annahme).

Darstellung von Kaliumcarbid.

Es gelang nicht, aus den verschiedenen Proben dargestellten Kaliumacetylids einwandfrei das Kaliumcarbid zu gewinnen. In der Literatur sind darüber nur ganz allgemein gehaltene Angaben zu finden, keinerlei nähere Mitteilungen über Darstellung und Analysen. Hönigschmidt[2]) gibt in seinem Werk über die Carbide und Silicide an, dass man aus Alkaliacetyliden beim Erhitzen bis auf 300° die Alkalicarbide darstellen kann. Nach seinen Angaben soll Moissan sowohl das Kaliumacetylid als auch das Carbid dargestellt haben. Wir konnten jedoch bei den Veröffentlichungen von Moissan nichts finden, das mit Sicherheit darauf schliessen liesse, dass er ausser dem Acetylid auch das Carbid des Kaliums dargestellt hätte.

Unsere Versuche mit dem zuerst nach Matignon dargestellten Kaliumacetylid ergaben beim Erhitzen im Vakuum von weniger als 1 mm bis über 200° C keinerlei Gasentwicklung noch Gewichtsverringerung. Dagegen trat schon von etwa 100° an eine Dunklerfärbung ein. Bei etwa 150° war die Substanz gelblichbraun, bei etwa 200° schon schwarz gefärbt.

Die aus flüssigem Ammoniak umkristallisierten sowie die direkt nach Moissan darin dargestellten Produkte ergaben zwar zum Teil Gewichtsabnahmen und Gasentwicklung, aber die gemessenen Werte waren ganz geringe und völlig von einander abweichende. Nach der Gleichung:

$$2KHC_2 = C_2H_2 + K_2C_2 ,$$

müsste die Gewichtsabnahme von reinem Kaliumacetylid beim Übergang zum Carbid 20,3% und die Acetylenentwicklung 17 470 ccm pro 100 g Acetylid betragen. Die Gewichtsabnahme betrug jedoch im günstigsten Falle nur 9,1%, also noch nicht die Hälfte des berechneten Wertes, und die Gasentwicklung sogar nur 4170 ccm pro 100 g, also noch nicht ¼ des theoret. Betrages.

1) C.r.126 (1898) 303, 304
2) O.Hönigschmidt, Carbide und Silicide, S.7 u. 8.

Tabelle III.

Ergebnisse des Abpumpens von Kaliumacetylid.

	Nr.	auf 100 g Einwage bezogene Gewichtsabnahme g	Acetylenabgabe ccm (red.a.Norm.Bad)
Für reines Acetylid berechnet		20,3	17 470
Darst.Matignon Töpler-pumpe 1 mm 200°	1	o	o
	2	o	o
Darstlg.Umkristall. 1St.Töplerpumpe,125°	3	7,2	4 170
	4		
Darstlg. Moissan und Filtration	5	7,7	o
	6	9,1	o
Töplerpumpe	7	1,2	3 010
	8	7,5	3 010
Darstlg. wie 5-8	9	2,o	-
Oelpumpe Temp. 130°-150°	10	7,7	-

Die beiden ersten Proben des nach Matignon dargestellten Kaliumacetylids ergaben weder eine Gewichtsabnahme noch Acetylenabspaltung. Die Proben Nr. 3 & 4 wurden im Vakuum der Töplerpumpe (>1 mm) bis auf 125° etwa 1 Stunde erhitzt und ergaben dabei die erhaltenen Gesamtwerte. Weiteres Erhitzen ergab auch bei höherer Temperatur keine weiter Gewichtsabnahme oder Gasabspaltung. Nr. 5 wurde zuerst 1 Stunde bei 80° abgepumt, Nr.6 ist dieselbe Probe, die dann noch 2 Stunden , da bei 80° keine weitere Gewichtsabnahme erfolgte, auf 130°u. zum Schluss noch bis 160° erhitzt wurde. Nr.7 zeigt die Ergebnisse des Erhitzens bis 70°C, Nr. 8 die serselben Probe nach Erhitzen bis 130°. Die 5,6 ccm Acetylen wurden hier bei etwa 50° schon frei.

Wie aus Tabelle III und den Analysen, Tabelle I hervorgeht, führte der Versuch, das Kaliumacetylid zum Carbid abzupumpen, nicht zum Ziel, auch nicht beim raschen Abpumpen mit der Ölkapselpumpe. Aus den Beobachtungen und den gemessenen Werten ist anzunehmen, dass die Abspaltung v.Acetylen, also die Zersetzung des Acetylids in Carbid und Acetylen,

etwa zwischen 50 und 80° erfolgen muss. Die Feststellung der genauen Temperatur der Zersetzung verlangt eingehende Messungen, die wir uns versagen mussten. Oberhalb 130° war weder Gasentwicklung noch Gewichtsabnahme zu beobachten. Bei dieser Temperatur hatt sich die Substanz stets schon merklich gelb bis braun gefärbt, über 150° wurde sie dunkelbraun und bei 180 bis 200° war sie eine tiefschwarze, verkohlte, zum Teil zusammengesinterte und teerige Masse geworden.

6. Darstellung von Lithiumacetylid und Lithiumcarbid.

Die Bereitung des Lithiumacetylids beschreibt Moissan als in der gleichen Weise durchführbar, wie die des Natrium- und Kaliumacetylids,, nämlich durch Einleiten von Acetylen in die Lösung von Lithium in Ammoniak. Da die Darstellung n. Matignon, die direkte Einwirkung von Acetylen auf geschmolzenes Lithium noch nicht durchgeführt worden zu sein scheint, wurde zunächst diese Darstellung versucht. Hierzu wurde die für Natriumacetylid verwendete Apparatur benutzt. Bei 180 bis 190° wurde sehr stark Acetylen absorbiert, es traten Weisse, hernach graugelbe, immer dichter werdende Nebel auf, die Temperatur stieg, trotz Einstellung der Erwärmung, plötzlich auf etwa 240 bis 250° an; unter Feuererscheinung traten schwarze Dämpfe auf und das Glasgefäss zersprang. Die Substanz war eine verkohlte Masse. Der Versuch wurde wiederholt unter möglichst langsamem Erhitzen des Lithiums in einem mit 50% Argon verdünnten Acetylenstrom, jedoch mit dem gleichen Ergebnis. Das Lithium wurde hier erst bei 210° weich. Weitere Versuche, das Lithium auf diese Weise zu gewinnen, wurden nicht unternommen, obwohl noch nicht alle Möglichkeiten erschöpft sein dürften, es doch nach d. Matignonschen Verfahren rein zu erhalten.

Das Lithium wurde sodann ebenfalls nach der Methode von Moissan in flüssigem Ammoniak mit Acetylen behandelt, um das Acetylid und Carbid auf diese Weise zu erhalten. Hierbei entstand ein sehr feines, weisses Pulver mit einem Stich ins gelbgraue. Es gelang trotz einer Reihe von Versuchen mit immer vermehrten Versichtsmassregeln nicht, ein ebenso weisses Produkt, wie das Natrium- oder Kaliumacetylid zu erhalten. Auch nach Analysen erwies sich, dass Lithium mit Acetylen nicht analog wie Natrium und Kalium reagiert. Letztere beiden Metalle geben in der Hauptsache nur das Acetylid und daneben vielleicht nur in Spuren das Carbid, während sich Lithium zum grössten Teil schon sofort zum Carbid umsetzt (etwa zu 82 %).

III. Kristallsystem, Kristallbau und Dichte.

1. Kristallsystem.

Zu den Untersuchungen unter dem Mikroskop wurden die Acetylide unter getrocknetem, flüssigem Paraffin gepulvert, dann ein Tropfen der Aufschlemmung in der üblichen Weise auf den Objektträger gebracht und mit dem Deckgläschen bedeckt. Die Verbindungen zeigten sich als durchsichtige, farblose Kristalle von rechtwinkeligem quadratischem Umriss.

Unter dem Polarisationsmikroskop wurde beim Natrium- und Kaliumacetylid folgendes beobachtet.

Die meisten Kristalle wurden zwischen gekreuzten Nikols hell - einige etwas grau - und besassen im parallelen Lichtgerade Auslöschung (parallel den Kornkanten und Spaltrissen) ; einzelne blieben in allen Lagen dunkel. Letztere gaben bei der Beobachtung im konvergenten Licht immer dieselbe Interferenzfigur, nämlich ein schwarzes Kreuz mit kreisförmigen,konzentrischen farbigen Ringen. Beim Drehen des Objekttisches öffnete sich das schwarze Kreuz nicht. Die Kristalle sind also doppelbrechend und optisch einachsig. Der Umriss der dunkelbleibenden Kristalle zwischen gekreuzten Nikols war rechteckig oder quadratisch.

Aus diesen Beobachtungen ist zu schliessen, dass die Kristalle vom Natrium- und vom Kaliumacetylid dem tetragonalen System angehören.

2. Kristallstruktur.

Die polarisationsmikroskopische Beobachtung,dass die Acetylide tetragonal kristallisieren, gab Veranlassung,Bestimmungen der Kristallstruktur durch Röntgen-Aufnahmen nach d.Debye-Scherrer-Methode vorzunehmen. Zu diesem Zweck wurdedie Substanz unter getrocknetem, flüssigem Paraffin im Mörser pulverisiert, das aufgeschlemmte Pulver in dünne Glasröhrchen aLindemann-Glas hineingesogen,diese mit Plastilin verschlossen und senkrecht hingestellt, bis sich das Kristallpulver wieder abgesetzt hatte. Sodann wurde die Aufnahme unter Verwendung einer Röntgenröhre mit Kupferstrahlung vorgenommen. Die Wellenlänge dieses Lichts beträgt ζ_α = 1,539 bzw. ζ_β = 1,389 Ångström-Einheiten, wovon letztere Strahlen durch ein Nickelfilter absorbiert wurden.

Die Natriumacetylid-Aufnahme.

Die Natriumacetylid-Aufnahme ergab ein Bild mit zahlreichen Linien.

Die sogenannte "quadratische Form" für die Reflektion von monochromatischen Röntgenlicht an den Netzebenen eines tetragonalen Kristalls lautet:

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2+k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} \cdot l^2 ,$$

worin ϑ den Glanzwinkel, λ die Wellenlänge des verwendeten Röntgenlichtes, a und c die Kantenlängen des Elementarepipeds (Gitterkonstanten) und h, k und l die Miller'schen Flächenindizes bedeuten.

In Tabelle IV sind die in der Aufnahme aus den Abständen der Linien vom Durchstossungspunkte ermittelten Werte für $\sin^2\vartheta$ in der 1. Spalte verzeichnet. Die 2. Spalte enthält die Angabe der Stärke der einzelnen Linien. Es bedeutet: sss = sehr sehr schwach, ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittelstark, st = stark, sst = sehr stark. In der 3. Spalte sind die Werte von $\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ angegeben; die mit +) bezeichneten Werte stellen annähernd ganzzahlige Vielfache des ersten Wertes ,35,1, dar. Ein genauerer mittlerer Wert hierfür wurde auf folgende Weise ermittelt: Die bezeichneten Zahlen wurden durch 35,1 dividiert und die ganzzahligen Ergebnisse addiert. Sodann wurde die Summe der gekennzeichneten Zahlen durch letztere Summe dividiert. Diese, in Tabelle VII unter "Bemerkungen" ausgeführte Rechnung, ergab für $\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ den genaueren Wert 35,5, der in der 5. Spalte obenan steht. Diesem Werte wurden versuchsweise die Indizes 002, einer Basis in 2-ter Ordnung zugeordnet (4. Spalte). Beim Einsetzen der Indizes und des Wertes o,0355 in die oben angeführte "quadratische Form" erhält man:

$$\sin^2\vartheta = \frac{1{,}539^2 \cdot 2^2}{4c^2} = o{,}0355, \quad \text{und daraus}$$

$$c = 8{,}17 \text{ Ångström-Einheiten.}$$

Tabelle IV.

Natriumacetylid-Aufnahme.

ζ_α = 1,539 Å

1	2	3	4	5	6
mm	Stärke d.Lin.	$\sin^2\delta\ 10^3$ gefunden	Indizes hkl	$\sin^2\delta.10^3$ berechnet	Bemerkungen
10,8	m	35,1 +)	002	35,5	351 : 1 = 351
13,0	ss	50,6	111	49,5	1390 : 4 = 348
14,8	ss	65,2	–	–	1460 : 4 = 365
16,4	sst	79,7 x)	200	81,3	3260 : 9 = 362
17,7	s	92,4	–	–	5640 : 16 = 353
20,0	m-st	117	202	116,8	8770 : 25 = 351
–		–	113	121	8940 : 25 = 358
21,9	ss	139 +)	004	142	
22,5	ss	146 +)	–	–	29810 : 84 = 355
23,8	st	163 x)	220	163	$\sin^2\delta$ = 0,0355
24,1	ss	167	–	–	
26,5	s-m	199	222	198	nach (2) :
–		–	311	212	
28,1	s-m	222	204	223	$\frac{1{,}539^2.2^2}{4c^2}$ = 0,0355
29,4	m-st	241	–	–	
30,9	ss	264	115	263	
32,2	s	284	313	283	
33,6	s	306	224	305	c = 8,17 Å
–		–	008	320	
34,8	m	326 +x)	400	325	
37,1	s	364	402	361	797 : 1 = 797
–		–	331	375	1630 : 2 = 815
–		–	206	401	3260 : 4 = 815
39,5	m-st	405 x)	420	406	4050 : 5 = 810
40,8	sss	425	315	425	6500 : 8 = 813
41,8	s-ss	444	422	442	7320 : 9 = 813
			333	445	8150 : 10 = 815
43,2	ss	469	404	467	31707 : 39 = 813
–		–	117	477	
44,3	s-m	488	226	483	$\sin^2\delta$ = 0,0813
46,3	ss	523	511	536	
47,8	s	549	424	548	$\frac{1{,}539^2.2^2}{4a^2}$ = 0,0813
48,7	ss	564 +)	008	568	
–		–	335	587	
51,1	ss	606	513	609	a = 5,40 Å
–		–	317	639	

51,1	ss	–		406	645	
53,7	s	650	x)	208	650	
				440	650	
–		–		442	685	
–		–		531	701	
–		–		426	726	
–		–		228	731	
58,8	s-m	732	x)	600	732	
–		–		515	751	
–		–		119	761	
61,0	ss	765		602	767	
–		–		533	772	
63,1	ss	795		444	792	
–		–		337	802	
64,5	s-m	815	x)	620	813	
67,1	s	847		622	848	
69,5	ss	877	+)	604	874	
–		–		0010	888	
71,0	s	894	+)	408	893	
–		–		535	914	
74,5	ss	929		319	923	
–		–		624	956	

Ebenso stellen die mit x) bezeichneten Zahlen annähernd ganzzahlige Vielfache von 79,9 des vierten Wertes von oben in Spalte 4 dar. Auf dieselbe Weise wie oben erhält man hier als genaueren Wert für $\sin^2 \delta \cdot 10^3$ die Zahl 81,3, die sich an dritter Stelle von oben in Spalte 6 befindet. Werden diesem Werte die Indizes einer Prismenfläche 2.Ordnung,200,(Spalte 5) zugeordnet, so erhält man:

$$\sin^2 \delta = \frac{1{,}539^2 \cdot 2^2}{4a^2} = 0{,}0813$$

$$a = 5{,}40 \text{ Å}$$

Mit Hilfe dieser beiden Dimensionen des Elementarbereiches, a und c., wurden nach der "quadratischen Form" (s.o.) alle $\sin^2 \delta$ -Werte für niedrige Indizes berechnet. Es erwies sich, dass nur die aus ungemischten Indizes erhaltenen Werte mit gefundenen übereinstimmten. In Spalte 5 und 4 sind diese Werte und ihre Indizes neben die gefundenen (Sp.3) eingetragen. Man sieht, dass die Übereinstimmung eine genügende ist. Versuche, die Reflexe irgendwie anders zu indizieren, also z.B. etwa die

beiden Indizespaare, 002 und 200, zu vertauschen, oder für denselben Reflex gerade und ungerade Indizes nebeneinander, also gemischte Indizes zu verwenden, führen zu gar keiner Übereinstimmung. Auch bei der hier vorgenommenen Indizierung sind noch einige gefundene Linien, die sich nicht deuten lassen Bis auf die Linie 29,4 sind sie indessen sehr schwach. Bei der äusserst leichten Zersetzlichkeit des Natriumacetylids ist die Erklärung naheliegend, dass diese Linien von Zersetzungsprodukten herrühren.

Da gemischte Indizes fehlen, ist auf eine flächenzentrierte Anordnung der Atome zu schliessen.[1] Daher müssen im Elementarbereich 4 Molekeln oder ein ganzzahliges Vielfaches davon vorhanden sein. Die Entscheidung darüber bringt die pyknometrische Dichtebestimmung, die zu einem Wert von 1,330 führt (s. weiter unten). Die Berechnung der Dichte aus den oben erhaltenen Dimensionen des Elementarbereichs ergibt b. Annahme von 4 Molekeln im Elementarbereich:

$$D = \frac{\text{Gewicht}}{\text{Volumen}} = \frac{Z \cdot M \cdot G}{a^2 \cdot c} = 1{,}33 \ ,$$

wo $Z = 4$ die Zahl der Molekeln im Elementarbereich, $M = 48{,}01$ das Molekulargewicht von Natriumacetylid und $G = 1{,}65 \cdot 10^{-24}$ g das Gewicht des Wasserstoffatoms bedeuten. Die gute Übereinstimmung der pyknometrischen und der berechneten Dichte ist eine wesentliche Stütze für die Richtigkeit der angegebenen Struktur.

Die Kaliumacetylid-Aufnahme.

Vom Kaliumacetylid wurden 3 Aufnahmen gemacht, von denen die beste ausgewertet wurde. Hier waren weniger klare und gut vermessbare Reflexe als bei der Natriumacetylid-Aufnahme vorhanden.

Immerhin ergab die Messung und Berechnung der Werte von $\sin^2 \delta$, die in der gleichen Weise, wie bei der Natriumacetylid-Aufnahme, ausgeführt wurde, ziemlich gut übereinstimmende Werte, nur waren hier mehr Reflexe vorhanden, die nicht gedeutet werden konnten, als bei der Natriumacetylid-Aufnahme. Dies lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass die Kaliumverbindung noch zersetzlicher ist, als die Natriumverbindung. Die Berechnung des $\sin^2 \delta$-Wertes, dem die Indizes 002 zugeordnet

1) Vgl. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Stuttgart 1927, Seite 191.

wurden, geschah in der beim Natriumacetylid angegebenen Weise und ergab hier 0,0334, woraus sich c zu 8,44 Å berechnete. Desgleichen wurde für die Indizes 200 ein $\sin^2\vartheta$-Wert von 0,0648 ermittelt, woraus sich a = 6,05 Ångström-Einh. ergab. Die aus diesen beiden "Elementar-Dimensionen" nach der "quadr. Form" berechneten $\sin^2\vartheta$ Werte, stimmten für die meisten ungemischten Indizes mit den gefundenen $\sin^2\vartheta$-Werten überein. Es ist also auch hier eine flächenzentrierte Anordnung der Atome anzunehmen, und im Elementarbereich müssen 4 Molekeln oder ein ganzes Vielfaches davon vorhanden sein. Bei dieser Annahme ergibt die Berechnung der Dichte aus den oben erhaltenen Dimensionen des Elementarbereichs:

$$D = \frac{Z \cdot M \cdot G}{a^2 \cdot c} = \frac{4 \cdot 64 \cdot 11{,}1 \cdot 65 \cdot 10^{-24}}{6{,}05^2 \cdot 8{,}44 \cdot 10^{-24}} = 1{,}37$$

Die pykonometrische Dichtebestimmung ergab ebenfalls den Wert 1,37 (s.w.unten), also eine ebenso gute Übereinstimmung wie beim Natriumacetylid.

3. Dichte.

Für jedes Pulver wurde eine Mischung von Tetrachlorkohlenstoff und Benzol im Reagenzglas, in das oben ein gut getrockneter Luftstrom eingeleitet wurde, hergestellt und das Pulver hinzugegeben. Mit dem Luftstrom wurde gemischt und gewartet bis das Pulver sich nicht mehr bewegte. Die Dichte der Mischung, in der das Pulver gerade in der Mitte schwebte wurde mit dem Pyknometer bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte bei 18°:

1. Für Natriumacetylid:

1) 1,320 2) 1,337 3) 1,333 4) 1,325 5) 1,333.

Mittelwert: 1,330.

2. Für Kaliumacetylid:

1) 1,366 2) 1,372 3) 1,358 4) 1,380 5) 1,375.

Mittelwert: 1,370.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden auch auf das erhaltene Lithiumacetylid ausgedehnt. Infolge der Verunreinigungen dieses Produktes waren jedoch die Ergebnisse der polarisationsmikroskopischen sowie röntgenographischen Untersuchungen nicht eindeutig, so dass von einer Veröffentlichung Abstand genommen werden musste.

IV. Reaktion zwischen Natriumcarbid und Kohlendioxyd.

1. Historisches.

Die erste, über diese Reaktion in der Literatur mitgeteilte Beobachtung stammt von Matignon[1] aus dem Jahre 1897. Matignon sagt darüber:

"In einer Atmosphäre von Kohlendioxyd- oder Schwefeldioxydgas wird Natriumcarbid glühend, häufig bei gewöhnlicher Temperatur, bisweilen erst bei gelindem Erwärmen. In allen Fällen hinterbleibt Kohlenstoff als Rückstand."

Skosarewski[2] stellte fest, dass zwar Natriumacetylid bei 50-60 Atmosphären Druck und Zimmertemperatur mit trockenem flüssigem Kohlendioxyd langsam reagiere und in 3 Monaten 75% Propiolsäure liefere, dass aber das Carbid unter denselben Bedingungen überhaupt keine Reaktion mit Kohlendioxyd gebe. Natriumacetylid entzünde sich bei Zimmertemperatur auch nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit in Kohlendioxyd-Atmosphäre, trocken aber erst bei 200°.

Brauckmeyer[3] macht die Gegenwart von feinverteiltem, metallischem Natrium für die Entzündung des Carbids verantwortlich. Nach ihm lässt sich reines Natriumcarbid allmählich bis auf 450° C in Kohlensäuregas erhitzen, ohne dass Entzündung eintritt. Dabei soll schon von Zimmertemperatur an dauernd Kohlensäureabsorption eintreten; doch war die Geschwindigkeit der Absorption bei verschiedenen Versuchen ganz verschieden, was er auf katalytische Einflüsse zurückführt.

Straus und Voss[4] finden, wie noch ergänzend zu den eingangs (s.S.5) erwähnten Untersuchungen bemerkt sei, dass sowohl das Acetylid als auch das Carbid des Natriums nicht nur bei höherem Druck, sondern schon bei Atmosphärendruck, ja sogar bei stark vermindertem Partialdruck der Kohlensäure mit dieser unter Entzündung reagieren. Sie schreiben die Auslösung dieser energischen Reaktion dem beigemengten Natriumhydroxyd zu, des-

1) C.r. 125 (1897) 1036.
2) Journ. Russ.Ges. (chem) 36, 863.
3) R.Brauckmeyer, Dipl.Arb., Karlsruhe, 1922.
4) B. 59² (1926) 1681.

sen Bildung bei der Darstellung und Weiterbehandlung des Natriumcarbids schwer ganz zu vermeiden sei. Zur Vermeidung der Entzündung verdünnten sie das Acetylid und das Carbid reichlich mit Sand und sättigten bei Atmosphärendruck das Natriumhydroxyd mit Kohlendioxyd ehe sie dieses unter höherem Druck einwirken liessen.

2. Beschreibung der Versuche.

Einige Vorversuche mit verschiedenen Natriumcarbidproben ergaben, dass tatsächlich immer eine stürmische Reaktion mit Kohlendioxyd erfolgte, auch wenn letzteres fast absolut trokken zur Anwendung kam. Meist erfolgte beim blossen Einwirken von Kohlensäure auf Carbid schon eine Entzündung. In anderen Fällen konnte man das Carbid in Kohlensäure-Atmosphäre bis etwa 200° erwärmen bis eine Reaktion mit Entzündung eintrat. Die Temperatur, bei der die stürmische Reaktion einsetzte, war also in den einzelnen Fällen verschieden. Abgesehen von der Wirkung der gröberen oder feineren Verteilung war auch eine Abhängigkeit von der Reinheit schon bei diesen Vorversuchen zu erkennen: die reinsten Proben entzündeten sich stets erst zuletzt bei höheren Temperaturen.

Die folgenden Versuche wurden zuerst mit weniger reinem Natriumcarbid und der gewöhnlichen Flaschenkohlensäure des Handels angestellt. Später wurde das von uns besonders rein dargestellte Carbid (vgl. S.1720) sowie gereinigte Kohlensäure verwendet. Die Temperatur wurde bei allen Versuchen konstant auf 25° gehalten, während als Druck zum Teil Atmosphärendruck, zum Teil 50-60 Atmosphären Überdruck der Kohlensäure angewandt wurde.

Versuchsanordnung.

Ein Vakuumexsikkator konnte ganz in einen wassergefüllten Thermostaten von 25° hineingehängt werden. Von einem Kohlendioxyd-Gasometer führte durch 2 Waschflaschen mit conc. Schwefelsäure und ein langes Phosphorpentoxydrohr eine Verbindung mit Dreiweghahn zu dem Exsikkator. Später wurden anstatt des Exsikkators etwa 5 cm weite und 30 cm lange Reagenzrohre verwandt, die am Boden Phosphorpentoxyd enthielten. Darüber standen auf Glaswolle die Wägegläschen mit Substanz und über diesen befand sich eine Schale mit Phosphorpentoxyd. Den Verschluss bildete ein Gummipfropfen mit Gaszuleitungsrohr und Hahn.

Gang der Versuche.

Der Exsikkator bzw. die Reagenzrohre wurden mit trockenem Argon gefüllt, die Wägegläschen mit gewogenem Natriumcarbid hineingestellt und die Deckel entfernt. Sodann wurde durch den Dreiweghahn evakuiert und vorsichtig Kohlendioxyd hineingelassen. Bei den ersten Versuchen trat meistens beim ersten Hinzutreten des Gases Entzündung ein, wie an dem Aufglühen und der Schwärzung der Probe zu erkennen war. In allen Fällen aber erfolgte eine mehr oder weniger starke Bräunung der oberen Schichten des Carbids. Deshalb wurde die Substanz später mit Seesand verdünnt, ferner wurden die Reagenzrohre bei der ersten Einwirkung der Kohlensäure mit Eiswasser gekühlt und erst nach Absättigung des Carbids in den Thermostaten gebracht. Da die energischste Absorption in den ersten Sekunden und Minuten vor sich ging, wurden die Wägungen zu Beginn der Versuche in kürzeren Zeitabschnitten vorgenommen.

3. Reaktion zwischen weniger reinem Carbid und ungereinigter Flaschenkohlensäure .

Natriumcarbid, Probe Nr.2 (Tab.I,II u. III) .

Die hierzu benutzte Flaschenkohlensäure enthielt,wie analytisch nachgewiesen wurde, durchschnittlich etwa 2% Luft.(Einwage.: o,1 bis o,4 g).

Tabelle V.

Nr.	Zeit v.Beginn d.Reaktion	Zunahme in Mol.CO, pro Mol Na_2C_2	Nr.	Zeit v.Beginn d.Reaktion	Zunahme in Mol.CO, pro Mol Na_2C_2
1.	43,o Stunden	1,20	3.	o,3 Stunden	o,10
	87,o "	1,36		44,5 "	o,22
	6,6 Tage	2,09		5,0 Tage	1,73
	14,5 "	2,11		12,0 "	1,91
2.	o,3 Stunden	o,10		16,1 "	1,90
	44,3 "	o,30	4.	o,3 Stunden	o,10
	5,0 Tage	1,92		4,0 Tage	1,06
	12,0 "	1,90		11,0 "	1,78
5.	o,3 Stunden	o,14		15,2 "	1,76
	11,0 Tage	1,85			
	15,2 "	1,85			

Tabelle V zeigt eine Aufstellung u Figur 2 eine graphische Darstellung der Ergebnisse. Die mit a bezeichneten Kurven veranschaulichen die Gewichtszunahme in Molen CO_2 pro Mol Na_2C_2 in Abhängigkeit von der Zeit. Diese Versuche führen zu dem Endergebnis von 1,8 bis 1,9 , der erste sogar bis zu 2,1 Molen Kohlendioxydaufnahme. Die Aufnahme von 2 Molen Kohlendioxyd auf 1 Mol Natriumcarbid und damit die Entstehung der Acetylendicarbonsäure auf diese Weise würde im unbedingten Widerspruch zu den bisher in der Literatur angegebenen Untersuchungen stehen. Wir vermuteten daher, dass die Gewichtszunahme auch durch Aufnahme von Wasser aus dem Chlorcalcium bzw. Chlorcalcium-Hydrat des Exsikkators und Absorption von Kohlensäure durch das gebildete Natriumhydroxyd entstanden sein könnte. Deshalb wurde bei den weiteren Versuchen die oben beschriebene Trocknung mit Phosphorpentoxyd vorgenommen.

Natriumcarbid Nr. 3 und 4 (Tab.I,II u.III).

(Einwagen: o,152, o,084 und o,0695 g)

Tabelle VI.

Nr.	Zeit v.Beginn d.Reaktion	Zunahme in Molen CO_2 pro Mol Na_2C_2
1	2,0 Stunden	o,074
	52,0 "	o,18
	6,0 Tage	o,24
	49,1 "	o,58
	93.0 "	o,84
	104,2 "	o,84
2	2,0 Stunden	o,11
	52,0 "	o,28
	6,0 Tage	o,35
	49,1 "	o,93
	83,0 "	1,07
	104,2 "	1,09
3	1,0 Stunden	o,10
	8,0 "	o,21
	12,0 Tage	o,45
	47,3 "	1,00
	81,1 "	1,06

Zu diesen Versuchen wurde ebenfalls gebrannte Kohlensäure verwendet. Bei den 2 letzten Messungen war die Versuchtemperatur gleich Zimmertemperatur zwischen 20-30° C. Die entsprechenden Kurven sind in Figur 2 mit b bezeichnet. Die Gewichtszunahme führte bei den Versuchen Nr.2 und 3 zu etwa 1,1 Mol Kohlendioxyd pro Mol Natriumcarbid.

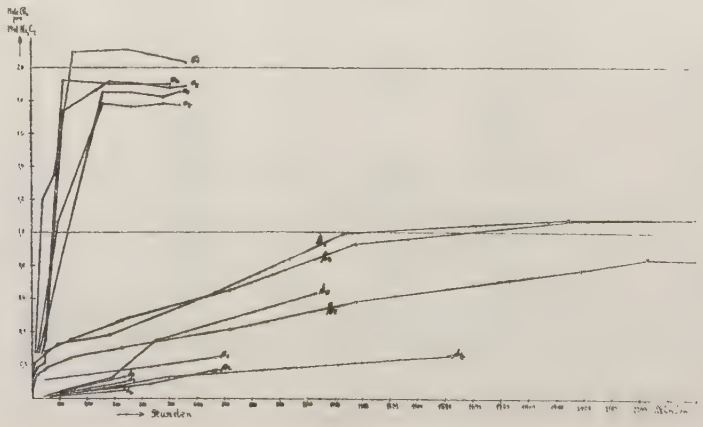
Die vorstehenden Versuche waren bei Atmosphären- bzw- geringem Überdruck der Kohlensäure durchgeführt worden. Die folgenden Versuche mit denselben Proben Nr. 3 und 4 der Tabellen I,II u,III wurden mit einem Kohlensäureüberdruck von 50-60 Atmosphären im Autoklav ausgeführt. Nachstehende Tabelle VII zeigt die Ergebnisse: (s.auch Fig.2, Kurven c)

Tabelle VII.

Nr.	Zeit v.Beginn d. Reaktion	Zunahme in Molen CO_2 pro Mol Na_2C_2	Druck Atm.
1	0,5 Stunden	0,103	1
	432,5 "	0,136	50-60
	672,5 "	0,244	1
2	0,5 "	0,0	1
	432,5 "	0,082	50-60
	672,5 "	0,168	1

Statt einer bei dem hohen angewandten Druck in derselben Zeit erwarteten Zunahme der Absorption wird diese relativ noch geringer als bei den Versuchen unter Atmosphärendruck. Sie beträgt nur etwa die Hälfte bis ein Viertel der in derselben Zeit (28 Tage) dort gemessenen Werte.

Fig. 2

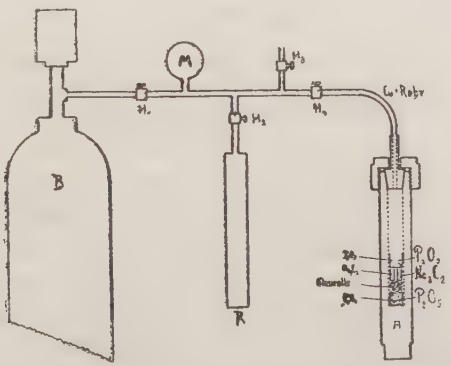


4. Versuche mit besonders reinen Komponenten.

Bisher war zu den Absorptionsversuchen ein Natriumcarbid verwandt worden, das nach den Analysen höchstens 92-prozentig war. Die folgenden Versuche wurden mit dem Produkt angestellt, das nach den Tabellen II und III etwa 97-prozentig war. Ferner enthielt die bisher angewandte Kohlensäure etwa 2% Luft. In ihren Untersuchungen zwischen den Metallen, Lithium u. Calcium, und dem Stickstoff, stellten sowohl W.Frankenburger [1] als auch E. Germann[2] fest, dass Spuren von Sauerstoff im Stickstoff die Reaktion stark verlangsamen oder ganz verhindern können.

Da die Möglichkeit einer solchen Einwirkung des in der Kohlensäure vorhandenen Luftsauerstoffes auch bei unserer Reaktion in Betracht zu ziehen war, wurde die Kohlensäure möglichst vom Sauerstoff befreit. Dies geschah durch Kondensation der Kohlensäure mit flüssiger Luft und gleichzeitiges Abpumpen. Figur 3 zeigt die dazu benutzte Apparatur, die so eingerichtet war, dass man darin auch die Absorption unter hohem Druck der Kohlensäure vor sich gehen lassen konnte

Fig. 3



Die Verflüssigung der Kohlensäure geschah in dem nahtlosen Stahlrohr R, die Absorption in dem Autoklav A. Die Verbindung bestand aus Hochdruck-Kupferrohr. Vor dem Versuch wurde das Natriumcarbid (ausser bei dem 5. Versuch) mit 10 Teilen reinen Seesands vermischt. Ausserdem wurden alle Proben unter Atmosphärendruck und Eiskühlung zuerst mit reinem, aus Magnesit dar-

1) Z.Elektroch. 32 (1926) 481
2) E.Germann, Diss. Bonn 1928.

gestelltem Kohlendioxyd abgesättigt und erst dann zur weiteren Absorption in den mit Argon gefüllten Autoklav gebracht. Sodann wurde bei V festgeschraubt und die ganze Apaaratur durch den Hahn H_3 bis zur Bombe B mit der Ölkapselpumpe evakuiert. Hierauf wurden die Hähne H_3 und H_4 geschlossen. H_1 und die Bombe geöffnet und in dem Rohr R mittels flüssiger Luft Kohlensäure kondensiert. Nach etwa 10 Minuten wurde H_1 geschlossen und durch H_3 etwa eine halbe Minute lang abgepumpt, um so die niedriger als Kohlensäure siedenden Bestandteile, wie Sauerstoff und Stickstoff, abzudestillieren. Dann wurde weiter Kohlensäure kondensiert, nach 10 Minuten wieder abgepumpt und so mehrere Male fortgefahren. Zum Schluss wurde noch einige Minuten abgepumpt. Wenn jetzt H_3 geschlossen wurde, zeigte das Manometer M keinen Druck an, erst nach Entfernung des Dewar-Gefässes ging der Manometerzeiger langsam bis auf 60- Atmosphären Druck. Die auf diese Weise gereinigte Kohlensäure enthielt, wie durch mehrere Analysen festgestellt wurde, im Höchstfalle 0,3% Verunreinigungen von Sauerstoff oder Stickstoff. Nunmehr wurde H_4 ganz vorsichtig und langsam geöffnet, bei verschlossenen Hähnen $H_{1,2}$ und 3. Nach Druckausgleich wurde vorsichtig durch H_3 evakuiert, H_3 geschlossen und jetzt H_2 sehr langsam und mit grösster Vorsicht geöffnet.

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen Tabelle VIII, sowie die Kurven d in Figur 2 (S. 36) Einwagen: 0,13-0,26 g).

Die Absorption von Kohlendioxyd ist entgegen unseren Erwartungen noch viel geringer geworden, wie die Versuche Nr.1 bis 4 zeigen. Bei dem 5. Versuch wurde nach 12 Tagen wieder die gewöhnliche, ungereinigte Flaschenkohlensäure verwendet. Hier wird die Absorption wieder merklich grösser und erreicht beinahe die Werte der Tabelle VI. Es scheint also, dass die Reaktion um so langsamer und unvollständiger verläuft, je reiner die beiden Komponenten sind, und dass geringe Beimengungen von Natron, Sauerstoff oder Feuchtigkeit beim Carbid oder beim CO_2 beschleunigend auf die Reaktion einwirken, Die Angaben Skosarewski's und Brauckmeyer's, dass reines Carbid nur sehr schwer mit Kohlendioxyd reagiert, werden damit bestätigt. Auch mit den Beobachtungen von Straus und Voss stehen unsere Ergebnisse im Einklang. So erhielten diese nach 3-wöchiger Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumcarbid unter 50-60 Atm. Druck ein Umsetzungsprodukt, das etwa der Zunahme v. 0,2 Molen Co_2 auf 1 Mol Na_2C_2 entsprach, ein Wert, der zwischen den Werten der Nr.1-4 u. Nr.5 der nebenstehenden Tabelle liegt.

V. Zusammenfassung.

Die Angaben Brauckmeyer's wonach bei 150° C durch Acetyleneinwirkung auf Natriummetall reinweisses Natriumacetylid entsteht, wurden bestätigt.

Nach der gleichen Methode wurde dei etwa 75° C ein reinweisses, feinkristallines Kaliumacetylid dargestellt.

Versuche, auf dieselbe Weise das Lithiumacetylid zu gewinnen, scheiterten, da schon bei dem Schmelzpunkt des Lithiums (180°) in der Acetylenatmosphäre eine Zersetzung des sich rasch bildenden Lithiumacetylids oder des Acetylens unter Kohlenstoffabscheidung und Entzündung erfolgte.

Die durch Einwirkung von Acetylen auf die Metalle erhaltenen Acetylide wurden durch Umkristallisation aus flüssigem Ammoniak gereinigt.

Die Acetylide des Natriums und Kaliums wurden auch durch Einleiten von Acetylen in die Lösungen der Metalle in flüssigem Ammoniak nach Moissan hergestellt.

Die auf dieselbe Weise dargestellten Lithiumprodukte hatten stets einen grauen Ton und entsprachen in der Zusammensetzung etwa 18% Lithiumacetylid und 82% Lithiumcarbid. Die Existenz der von Moissan angegebenen Verbindung $Li_2C_2 \cdot C_2H_2 \cdot 2NH_3$ konnte nicht bestätigt werden.

Die Überführung des Acetylids zum Carbid gelang durch Erhitzen im Vakuum nur beim Natriumacetylid. Das Kaliumacetylid zeigte beim Abpumpen bei etwa 80° C eine geringe Gasentwicklung Bei höheren Temperaturen färbte es sich schwarz ohne Acetylenabgabe oder Gewichtsabnahme. Bei den Lithiumprodukten erfolgte beim Erhitzen bis auf 250° im Vakuum weder Gewichtsabnahme noch Gasentwicklung. Die Zusammensetzung blieb die gleiche.

Im Vergleich zu den titrimetrisch erhaltenen Natrium-Werten ergab die volumetrische Bestimmung des Acetylens fast immer zu tiefe Werte, was vielleicht durch entstandene Polymerisations- oder Wasseranlagerungsprodukte beim Zersetzen mit Wasser zu erklären ist.

Mit Hilfe des Polyrisationsmikroskops wurde festgestellt, dass das Natriumacetylid sowie das Kaliumacetylid

a) dem tetragonalen Kristallsystem angehören.
b) optisch positiv einachsige, doppelbrechende Kristalle bilden.

Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen ergaben, dass wir es im Kristall des Natriumacetylids und sehr wahrscheinlich auch des Kaliumacetylids mit einer tetragonal-flächenzentrierten Anordnung der Atome im Gitter zu tun haben, und dass 4 Acetylid-Molekeln im Elementarbereich vorhanden sein müssen.

Die Berechnung der Elementar-Dimensionen aus der Röntgen-Aufnahme ergab für das Natriumacetylid:

a = 5,40 Ångström-Einheiten,
b = 8,17 " "

Die röntgenographische Berechnung der Dimensionen des Kaliumacetylids ergab:

a = 6,05 Å
b = 8,44 " .

Aus diesen Elementardimensionen wurde die Dichte des Natriumacetylids zu 1,33 und die des Kaliumacetylids zu 1,37 berechnet.

Die pyknometrische Dichtebestimmung ergab für diese beiden Verbindungen ebenfalls die Werte 1,33 bzw. 1,37, wodurch die Richtigkeit der angegebenen Kristallstruktur wesentlich gestützt wird.

Die Absorptionsversuche zwischen Natriumcarbid und Kohlensäure durch Messung der Gewichtszunahme bei 25° zeigten:

a) dass Natriumcarbid bei Gegenwart von Verunreinigungen mit Kohlendioxyd heftig reagiert und dabei eine Gewichtszunahme erfährt, die einer Aufnahme von 2 Molekeln Kohlendioxyd entspricht.

b) dass mit der Zunahme der Reinheit der Ausgangsstoffe (Natriumcarbid und Kohlendioxyd) sowohl bei gewöhnlichem Druck als auch bei einem Druck von etwa 60 Atmosphären die Reaktion immer langsamer verläuft, und immer kleinere Mengen Kohlendioxyd absorbiert werden.

---=====oOo=====---

Herrn Professor Dr.A. von Antropoff, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, spreche ich für sein reges Interesse und die mir während der Ausführung erwiesene Hilfe meinen ergebensten und wärmsten Dank aus.